COMBINATION OF ACTIVE SUBSTANCES FOR INHIBITING OR REGULATING NITRIFICATION

Publication number: EP0746537 (A1)

Publication date: 1996-12-11

Inventor(s): GRABARSE MARGRIT [DE]; LANG SIEGHARD [DE]; MICHEL HANS-JUERGEN [DE]; WOZNIAK HARTMUT [DE]

Applicant(s): PIESTERITZ STICKSTOFF [DE]

Classification:

- international: ***C05C13/00; C05G3/08;*** **C05C13/00; C05G3/00;** (IPC1-7): C05G3/08

- European: C05G3/08

Application number: EP19950911198 19950220

Priority number(s): WO1995DE00248 19950220; DE19944405392 19940221

Also published as:

EP0746537 (B1)
WO9522515 (A1)
US5951736 (A)
SK103996 (A3)
SK103996 (A3)

more >>

Abstract not available for EP 0746537 (A1)

Abstract of corresponding document: **WO 9522515 (A1)**

Nitrification inhibitors are characterised in that they contain as active substances 1H-1,2,4-triazole or substituted 1H-1,2-4-triazole, its salts or metallic complexes, and at least another compound such as a substituted pyrazole, its salts or metallic complexes, dicyanodiamide, guanylthiourea, thiourea, ammonium thiosulfate, ammonium thiocyanate. These agents have considerable synergistic effects and, compared with the individual compounds, are more effective and economic, and they may be used in reduced amounts.

Data supplied from the ***esp@cenet*** database — Worldwide

PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 : C05G 3/08

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: **WO 95/22515**

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 24. August 1995 (24.08.95)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE95/00248

(22) Internationales Anmeldedatum: 20. Februar 1995 (20.02.95)

(30) Prioritätsdaten:
P 44 05 392.4 21. Februar 1994 (21.02.94) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: SKW STICKSTOFFWERKE PIESTERITZ GMBH [DE/DE]; Möllensdorfer Strasse 13, D-06886 Lutherstadt Wittenberg (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: GRABARSE, Margrit [DE/DE]; Trebsener Strasse 58, D-04687 Seelingstädt (DE). LANG, Sieghard [DE/DE]; Am Wachtelbach 1, D-04451 Cunnersdorf (DE). MICHEL, Hans-Jürgen [DE/DE]; Am Schloßblick 34, D-04827 Machern (DE). WOZNIAK, Hartmut [DE/DE]; Am Wachtelbach 2, D-04451 Cunnersdorf (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, FI, HU, JP, KR, MX, NO, NZ, PL, RU, SK, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.
Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: COMBINATION OF ACTIVE SUBSTANCES FOR INHIBITING OR REGULATING NITRIFICATION

(54) Bezeichnung: WIRKSTOFFKOMBINATIONEN ZUR HEMMUNG BZW. REGELUNG DER NITRIFIKATION

(57) Abstract

Nitrification inhibitors are characterised in that they contain as active substances 1H-1,2,4-triazole or substituted 1H-1,2-4-triazole, its salts or metallic complexes, and at least another compound such as a substituted pyrazole, its salts or metallic complexes, dicyanodiamide, guanylthiourea, thiourea, ammonium thiosulfate, ammonium thiocyanate. These agents have considerable synergistic effects and, compared with the individual compounds, are more effective and economic, and they may be used in reduced amounts.

(57) Zusammenfassung

Es werden nitrifikationshemmende Mittel beschrieben, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie als Wirkstoffkomponenten 1H-1,2,4-Triazol oder ein substituiertes 1H-1,2,4-Triazol bzw. deren Salze oder Metallkomplexe und mindestens eine weitere Verbindung wie ein substituiertes Pyrazol, dessen Salze oder Metallkomplexe, Dicyandiamid, Guanylthioharnstoff, Thioharnstoff, Ammoniumthiosulfat, Ammoniumrhodanid enthalten. Diese erfindungsgemäßen Mittel weisen gegenüber den Einzelverbindungen erhebliche synergistische Effekte auf und sind somit hinsichtlich ihrer erhöhten Wirksamkeit, der reduzierten Aufwandmenge und ihrer Ökonomie vorteilhafter.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	**GA**	Gabon	**MR**	Mauretanien
AU	Australien	**GB**	Vereinigtes Königreich	**MW**	Malawi
BB	Barbados	**GE**	Georgien	**NE**	Niger
BE	Belgien	**GN**	Guinea	**NL**	Niederlande
BF	Burkina Faso	**GR**	Griechenland	**NO**	Norwegen
BG	Bulgarien	**HU**	Ungarn	**NZ**	Neuseeland
BJ	Benin	**IE**	Irland	**PL**	Polen
BR	Brasilien	**IT**	Italien	**PT**	Portugal
BY	Belarus	**JP**	Japan	**RO**	Rumänien
CA	Kanada	**KE**	Kenya	**RU**	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	**KG**	Kirgisistan	**SD**	Sudan
CG	Kongo	**KP**	Demokratische Volksrepublik Korea	**SE**	Schweden
CH	Schweiz	**KR**	Republik Korea	**SI**	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	**KZ**	Kasachstan	**SK**	Slowakei
CM	Kamerun	**LI**	Liechtenstein	**SN**	Senegal
CN	China	**LK**	Sri Lanka	**TD**	Tschad
CS	Tschechoslowakei	**LU**	Luxemburg	**TG**	Togo
CZ	Tschechische Republik	**LV**	Lettland	**TJ**	Tadschikistan
DE	Deutschland	**MC**	Monaco	**TT**	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	**MD**	Republik Moldau	**UA**	Ukraine
ES	Spanien	**MG**	Madagaskar	**US**	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	**ML**	Mali	**UZ**	Usbekistan
FR	Frankreich	**MN**	Mongolei	**VN**	Vietnam

Wirkstoffkombinationen zur Hemmung bzw. Regelung der Nitrifikation

Die vorliegende Erfindung betrifft Kombinationen, bestehend aus zwei oder mehr Wirkstoffen, zur Hemmung bzw. Steuerung der Nitrifikation von Ammoniumstickstoff in Kulturböden bzw. Substraten.

Reduzierter Stickstoff wie Ammonium- oder Amidstickstoff unterliegt im Boden in relativ kurzer Zeit der mikrobiellen Umwandlung über die Zwischenstufe Nitritstickstoff zu Nitratstickstoff. Dieser Nitrifikationsprozeß wird maßgeblich von der Temperatur, der Bodenfeuchtigkeit, dem pH-Wert und der mikrobiellen Aktivität des Bodens beeinflußt. Von Nachteil ist in diesem Zusammenhang, daß im Gegensatz zum Ammoniumstickstoff der Nitratstickstoff nicht durch Sorptionsträger des Bodens sorbiert wird und demzufolge durch Niederschläge mit dem Oberflächenwasser ausgetragen oder aber in tiefere, nicht mehr der Pflanze zugängliche Bodenschichten bis hin ins Grundwasser verlagert wird. Diese Auswaschungsverluste können bei ungünstigen Witterungs- und Bodenverhältnissen Dimensionen von über 20 % des im Boden verfügbaren reduzierten Stickstoffs annehmen. Hinzu kommen noch Denitrifikationsverluste, die unter anaeroben Bedingungen durch eine Reduktion des durch Nitrifikation gebildeten Nitratstickstoffs zu gasförmigen Verbindungen dieser proportional verlaufen und unter ungünstigen Bedingungen auch ähnliche Größenordnungen erreichen können.

Durch eine Hemmung bzw. Regelung der Nitrifikation vermittels geeigneter chemischer Substanzen kann die Ausnutzung des Düngemittelstickstoffs durch die Pflanze erheblich verbessert werden. Andererseits bietet eine derartige Lösung den zusätzlichen Vorteil, daß es dadurch zu einer Reduzierung der Nitratbelastung des Grund- und Oberflächenwassers kommt, aber auch einer Anreicherung von Nitrat in Kulturpflanzenbeständen, speziell Futterkulturen entgegengewirkt wird.

Bekannte Lösungen stellen neben substituierten Pyrazolen (US 3494757, DD 133088) Substanzen wie Dicyandiamid (DE 2702284, DE 2714601), Guanylthioharnstoff (JP 7301138), Thioharnstoff (DE 2051935) und 1,2,4-Triazol bzw. 4-Amino-1,2,4-triazol (JP 7104135) sowie weitere Triazolderiate dar (US 3697244, US 3701645).

Desweiteren sind Wirkstoffkombinationen empfohlen worden, die den genannten Einzelverbindung überlegen sein sollen. Zu nennen sind hier beispielsweise Kombinationen von Pyrazolen mit DCD (DD 222471) bzw. Guanylthioharnstoff (DD 247894), aber auch von 4-Amino-1,2,4-triazol (ATC) mit DCD (SU 1137096) bzw. Einschmelzungen von u. a. ATC in Harnstoff/Thioharnstoff- oder Harnstoff/DCD-Mischungen (DD 227957). Empfohlen wird gleichermaßen eine Kombination bestehend aus Dicyandiamid und Ammoniumthiosulfat (DE 3714729).

Nachteile dieser bekannten nitrifikationshemmenden Mittel bestehen in einer zum Teil zu geringen Wirksamkeit und daraus resultierenden hohen Aufwandmengen, in einer für die praktische Anwendung sich nachteilig auswirkenden zu hohen Flüchtigkeit oder Instabilität oder aber in einem für den Anwendungszweck zu schnell verlaufenden Abbauprozeß.
Abgesehen davon wird die teilweise akzeptable Nitrifikationshemmung einiger Inhibitoren durch "Unverträglichkeitsreaktionen" mit einigen Düngemittelformen stark beeinträchtigt.
Ziel der Erfindung ist es, geeignete Wirkstoffkombinationen für den Einsatz in mineralischen und organischen N-Düngemitteln zu finden, die eine synergistische Wirkung gegenüber der Hemmung des Nitrifikationsprozesses ausweisen und somit einen vorteilhafteren Einsatz gegenüber den Einzelwirkstoffen bzw. den oben genannten Kombinationen ermöglichen.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß Wirkstoffkombinationen, die als Wirkkomponenten 1H-1,2,4-Triazol oder ein substituiertes 1H-1,2,4-Triazol bzw. deren Salze oder Metallkomplexe und mindestens eine weitere Verbindung wie ein substituiertes Pyrazol, dessen Salze oder Koordinationsverbindungen, Dicyandiamid, Guanylthioharnstoff, Thioharnstoff, Ammoniumrhodanid, Ammoniumthiosulfat enthalten, bei der Hemmung bzw. Regelung der Nitrifikation in Kulturböden und Substraten deutliche synergistische Effekte entfalten und gegenüber den Einzelverbindungen dadurch einen Wirkungsanstieg hervorrufen.

Die erfindungsgemäßen Kombinationen können in Mischungsverhältnissen zwischen 0,5:99,5...99,5:0,5 angewendet werden. Im Falle von Kombinationen mit mehr als zwei Kombinationspartnern kann das Mischungsverhältnis beliebig für die einzelnen Kombinationspartner sein.
Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen haben den Vorteil, daß sie über eine erhöhte Langzeitwirkung verfügen, damit den Nitrifikationsprozeß über einen längeren Zeitraum hemmen, somit zu einer gesicherten Ausnutzung des ausgebrachten Düngemittelstickstoffs beitragen und diese verbesserte Wirkung sogar noch mit reduzierten Aufwandmengen bewerkstelligen. Damit verbunden ist eine Steigerung der Biomasseproduktion bei Kulturpflanzen zu beobachten.
Die erfindungsgemäßen Mittel können im Gemisch mit flüssigen oder festen mineralischen oder organischen Düngemitteln, die Amid- und/oder Ammoniumstickstoff enthalten, angewendet werden.
Die Wirkstoffkombinationen werden dabei vorzugsweise mit Aufwandmengen von 0,5...20 kg/ha ausgebracht.

Die nachfolgenden Beispiele dienen der Erklärung der Erfindung, ohne diese einzuschränken. Während in Tabelle 1 eine Auswahl der in die Untersuchungen einbezogenen 1H-1,2,4-Triazole, deren Salze und Metallkomplexe als Basiskombinationspartner getroffen wurde, sind in Tabelle 2 einige der zu den Triazolen eingesetzten Mischungspartner zusammengestellt.

Tabelle 1:

Symbol	Bezeichnung/Formel
Tr	1H-1,2,4-Triazol
Tr x HCl	1H-1,2,4-Triazol x HCl
HMT	1-Hydroxymethyl-1,2,4-triazol x HCl
Na-Tr	1-Natrium-1,2,4-triazolat
Fe-Tr	$[Fe(Tr)_6]Cl_3$
GTr	1-Guanyl-1,2,4-triazol x HCl
CTS	$[Cu(Tr)_2]SO_4x2H_2O$
MT	$[Mn(Tr)_4]Cl_2$

Tabelle 2:

Symbol	Bezeichnung/Formel
GTH	Guanylharnstoff
TH	Thioharnstoff
AR	Ammoniumrhodanid
DCD	Dicyandiamid
ATS	Ammoniumthiosulfat
MP	3-Methylpyrazol
CMP	1-Carbamoyl-3-methylpyrazol
GMP	1-Guanyl-3-methylpyrazol x HCl
Mg-MP	Magnesium-3-methylpyrazolat
Zn-MP	$[Zn(MP)_2]SO_4$
GZC	$(GMPH)_2]ZnCl_4]$
GM	$Mg(GMP)_2Cl_2xH_2O$

Die Kombinationswirkung aller nachfolgend aufgeführten Beispiele wurde einheitlich nach der gleichen Methodik bestimmt.

Beispiele

Die erfindungsgemäßen Kombinationen wurden in den den nachfolgenden Tabellen zu entnehmenden substanz- bzw. kombinationsspezifischen Konzentrationsreihen (Angabe in ppm bezogen auf Bodenmasse) gemeinsam mit Harnstoff als N-Quelle einem schwarzerdeähnlichen sandigen Lehmboden zugesetzt, auf 50 % der maximalen Wasserkapazität gebracht und innig vermischt. Die Höhe der N-Gabe betrug 10 mg N/100 g Boden. Die so präparierten Bodenproben wurden in Plasteflaschen gefüllt, verschlossen, bei 20 °C inkubiert und der zeitliche Verlauf der Nitratbildung sowie die Ammoniumstickstoffabnahme verfolgt.

Die prozentuale Hemmung errechnet sich dabei nach folgender Formel:

$$\text{Hemmung in \%} = \frac{K - W}{K - B} \times 100$$

K = Nitratgehalt der Bodenprobe mit N-Dünger ohne Wirkstoff

W = Nitratgehalt der Bodenprobe mit N-Dünger und Wirkstoff

B = Nitratgehalt der Bodenprobe ohne N-Dünger und ohne Wirkstoff

Über die prozentuale Hemmung in Abhängigkeit vom zeitlichen Verlauf der Nitrifikationsdynamik wird mittels nichtlinearer Regression der t_{50}-Wert als Wirkungskriterium ermittelt, der den Zeitpunkt in Tagen ausgedrückt widerspiegelt, an dem die Hemmwirkung nur noch 50 % beträgt.
Die so ermittelten t_{50}-Werte wurde einer Logit-Probit-Transformation (Linearisierung der Dosis-Wirkungs-Kurve) unterzogen, um die Kombinationswirkung nach dem Unabhängigkeitsmodell von GROEGER u. a. (Pharmazie 36 (1981), S. 81-87), das eine Verallgemeinerung der Ansätze von GOWING (Weeds 8 (1960), S. 379-391) bzw. COLBY (Weeds 15 (1967), S. 20-22) verkörpert, berechnen zu können. Danach wird die Kombinationswirkung als synergistisch bezeichnet, wenn sie besser als die aus den Einzelwirkungen der betreffenden Mischungspartner resultierende Wirkung bzw. wenn die für eine vorgegebene Wirkung benötigte Dosis geringer als die berechnete ist.

Beispiel 1: Kombination 1H-1,2,4-Triazol/DCD

Nach der oben beschriebenen Versuchsmethodik wurden für Triazol (Tr) und DCD sowie deren Kombinationen die t_{50}-Werte ermittelt und verrechnet.

Tabelle 3a: **t_{50}-Werte des 1H-1,2,4-Triazols, des DCD und deren Kombinationen**

1H-1,2,4-Triazol (ppm)	DCD (ppm)	Mischungs-verhältnis Triazol:DCD	t_{50}-Werte (Tage)
0,096 0,227 0,545 0,909 1,25 2,0 3,0 5,0			5,5 14,0 30,0 41,5 46,0 50,0 52,3 57,0
	1,25 2,0 3,0 3,846 5,0 5,882 8,333 9,091 10,0		10,0 14,3 17,6 19,7 22,0 23,6 27,3 28,4 29,6
5,0 3,0 2,0 1,25	5,0 3,0 2,0 1,25	50 : 50	73,8 58,2 57,1 52,5
1,667 1,0 0,667 0,417	8,333 5,0 3,333 2,083	17 : 83	106,6 71,5 53,7 37,1
0,909 0,545 0,364 0,227	9,091 5,445 3,636 2,273	9 : 91	111,8 69,4 45,5 28,7
0,25 0,156	3,75 2,344	6 : 94	37,3 23,9

Tabelle 3a: **Fortsetzung**

1H-1,2,4-Triazol (ppm)	DCD (ppm)	Mischungs-verhältnis Triazol:DCD	t_{50}-Werte (Tage)
0,19 0,119	3,81 2,38	5 : 95	32,1 22,2
0,385 0,231 0,154 0,096	9,615 5,769 3,846 2,404	4 : 96	73,5 41,5 29,6 21,3
0,196 0,118	9,804 5,882	2 : 98	48,1 31,2

Tabelle 3b: **Prozentuale Wirkstoffeinsparung bzw. Wirkungsverbesserung berechnet nach dem Unabhängigkeitsmodell (UAM)**

Mischungs-verhältnis Tr : DCD	Konzentration der Kombi-nation (ppm)	Wirkung im Versuch	Wirkung nach UAM	Wirkungs-verbesse-rung	Dosisein-sparung (%)
50 : 50	10 6 4 2,5	74 58 57 52	82 72 61 48	- 8 -14 - 4 4	-53 -68 -17 14
17 : 83	10 6 4 2,5	100 71 54 37	64 50 39 29	36 21 14 8	- 55 42 31
9 : 91	10 6 4 2,5	100 69 45 29	53 40 31 23	47 29 14 6	- 69 47 29
6 : 94	4 2,5	47 30	37 28	10 2	36 12
5 : 95	4 2,5	40 28	34 26	6 2	25 11
4 : 96	10 6 4 2,5	92 52 37 27	52 61 33 25	40 9 4 2	- 40 21 11
2 : 98	10 6	60 39	46 36	14 3	48 17

Beispiel 2: Kombination 1H-1,2,4-Triazol/GTH

Testmethodik und EDV-gestützte Auswertung analog Beispiel 1

Tabelle 4a: **t_{50}-Werte der Einzelverbindungen und der einzelnen Kombinationen von Triazol mit Guanylthioharnstoff (GTH)**

1H-1,2,4-Triazol (ppm)	GTH (ppm)	Mischungs-verhältnis Triazol:GTH	t_{50}-Werte (Tage)
0,096 0,227 0,545 0,909 1,25 2,0 3,0 5,0			5,5 14,0 30,0 41,5 46,0 50,0 52,3 57,0
	2,0 4,0 6,0 8,0 10,0 12,0		1,0 9,3 18,4 28,0 37,4 47,2
5,0 2,5 1,25	5,0 2,5 1,25	50 : 50	63,4 53,8 40,3
0,909 0,545 0,227	9,091 5,445 2,273	9 : 91	81,8 70,3 19,2
0,385 0,231 0,154	9,615 5,769 3,846	4 : 96	60,5 35,4 25,1
0,196 0,118	9,804 5,882	2 : 98	49,4 28,9

Tabelle 4b: **Prozentuale Wirkstoffeinsparung bzw. Wirkungsverbesserung berechnet nach dem Unabhängigkeitsmodell (UAM)**

Mischungs-verhältnis Tr : GTH	Konzentration der Kombi-nation (ppm)	Wirkung im Versuch	Wirkung nach UAM	Wirkungs-verbesse-rung	Dosisein-sparung (%)
50 : 50	10	95	95	0	- 4
	5	81	86	- 6	-29
	2,5	68	68	0	1
9 : 91	10	100	74	26	89
	6	100	53	47	93
	2,5	29	21	8	23
4 : 96	10	91	59	32	62
	6	54	38	16	32
	4	38	24	14	34
2 : 98	10	74	51	23	44
	6	43	32	11	27

Beispiel 3: Kombination 1H-1,2,4-Triazol/Thioharnstoff

Testmethodik und EDV-gestützte Auswertung analog Beispiel 1

Tabelle 5a: **t_{50}-Werte der Einzelverbindungen und der einzelnen Kombinationen von Triazol mit Thioharnstoff (TH)**

1H-1,2,4-Triazol (ppm)	TH (ppm)	Mischungs-verhältnis Triazol:TH	t_{50}-Werte (Tage)
0,1 0,25 0,5 1,0 2,0 3,0 5,0			5,8 14,3 29,0 42,1 49,1 51,9 56,2
	2,0 4,0 8,0 10,0 16,0		6,5 8,5 10,5 12,6 17,3
3,0 2,0	3,0 2,0	50 : 50	58,2 54,8
0,909 0,545 0,227	9,091 5,445 2,273	9 : 91	49,9 42,2 27,1
0,385 0,154 0,096	9,615 3,846 2,404	4 : 96	37,1 24,7 14,9
0,196 0,118	9,804 5,882	2 : 98	26,4 18,0

Tabelle 5b: **Prozentuale Wirkstoffeinsparung bzw. Wirkungsverbesserung berechnet nach dem Unabhängigkeitsmodell (UAM)**

Mischungs-verhältnis Tr : TH	Konzentration der Kombination (ppm)	Wirkung im Versuch	Wirkung nach UAM	Wirkungs-verbesserung	Dosis-einsparung (%)
50 : 50	6	87	80	7	40
	4	82	72	10	42
9 : 91	10	75	63	12	39
	6	63	49	14	41
	2,5	40	28	12	42
4 : 96	10	55	48	8	24
	4	37	26	11	40
	2,5	22	18	5	25
2 : 98	10	40	38	1	5
	6	27	27	0	2

Beispiel 4: Kombination 1H-1,2,4-Triazol/Ammoniumrhodanid

Testmethodik und EDV-gestützte Auswertung analog Beispiel 1

Tabelle 6a: **t_{50}-Werte der Einzelverbindungen und der einzelnen Kombinationen von Triazol mit Ammoniumrhodanid (AR)**

1H-1,2,4-Triazol (ppm)	AR (ppm)	Mischungs-verhältnis Triazol:AR	t_{50}-Werte (Tage)
0,096 0,227 0,545 0,909 1,25 2,0 3,0 5,0			5,5 14,0 30,0 41,5 46,0 50,0 52,3 57,0
	2,0 4,0 8,0 10,0 16,0		3,1 6,3 8,5 9,3 11,9
3,0 2,0 1,25	3,0 2,0 1,25	50 : 50	56,9 52,5 46,3
0,545 0,364 0,227	5,445 3,636 2,273	9 : 91	61,6 40,8 35,1
0,19 0,119	3,81 2,38	5 : 95	33,7 25,7
0,196 0,118	9,804 5,882	2 : 98	29,1 22,4

Tabelle 6b: **Prozentuale Wirkstoffeinsparung bzw. Wirkungsverbesserung berechnet nach dem Unabhängigkeitsmodell (UAM)**

Mischungs-verhältnis Tr : AR	Konzentration der Kombi-nation (ppm)	Wirkung im Versuch	Wirkung nach UAM	Wirkungs-verbesse-rung	Dosisein-sparung (%)
50 : 50	6	57	57	0	- 2
	4	52	49	3	15
	2,5	46	39	7	29
9 : 91	6	62	30	32	79
	4	41	24	17	62
	2,5	35	17	18	68
5 : 95	4	34	18	16	66
	2,5	26	12	14	66
2 : 98	10	29	22	7	36
	6	22	16	6	41

Beispiel 5: Kombination 1-Hydroxymethyl-1,2,4-triazol x HCl/GTH

Testmethodik und EDV-gestützte Auswertung analog Beispiel 1

Tabelle 7a: **t_{50}-Werte der Einzelverbindungen sowie deren Kombinationen**

HMT (ppm)	GTH (ppm)	Mischungs-verhältnis HMT:GTH	t_{50}-Werte (Tage)
0,25 0,5 0,75 1,0 2,0 5,0 7,5			14,8 22,9 29,7 37,4 44,1 50,0 57,1
	1,0 2,0 4,0 8,0 10,0		1,1 3,4 10,2 29,1 38,2
5,0 2,5 1,25	1,0 0,5 0,25	83 : 17	53,1 44,2 38,7
3,0 1,5	3,0 1,5	50 : 50	52,1 43,1
1,0 0,5	5,0 2,5	17 : 83	56,9 29,1
0,545 0,273	5,455 2,727	9 : 91	64,9 28,3
0,286 0,143	5,714 2,857	5 : 95	61,7 23,9
0,118	5,882	2 : 98	39,4

Tabelle 7b: **Prozentuale Wirkstoffeinsparung bzw. Wirkungsverbesserung berechnet nach dem Unabhängigkeitsmodell (UAM)**

Mischungs-verhältnis HMT : GTH	Konzentration der Kombination (ppm)	Wirkung im Versuch	Wirkung nach UAM	Wirkungs-verbesserung	Dosis-einsparung (%)
83 : 17	6	80	87	- 7	-50
	3	66	73	- 7	-32
	2,5	58	54	4	11
50 : 50	6	78	80	- 2	-10
	3	65	62	3	8
17 : 83	6	85	59	26	59
	3	44	36	8	21
9 : 91	6	97.	47	50	88
	3	42	26	16	42
5 : 95	6	92	38	56	85
	3	36	20	16	47
2 : 98	6	59	31	28	59

Beispiel 6: Kombination 1-Natrium-1,2,4-triazolat/DCD

Testmethodik und EDV-gestützte Auswertung analog Beispiel 1

Tabelle 8a: **t_{50}-Werte der Einzelverbindungen sowie deren Kombinationen**

Na-Tr (ppm)	DCD (ppm)	Mischungs-verhältnis Na-Tr:DCD	t_{50}-Werte (Tage)
0,25 0,5 0,75 1,0 1,5 2,0 5,0			9,7 21,4 26,1 31,9 33,7 38,4 41,8
	1,0 2,0 4,0 6,0 10,0		12,4 22,1 26,1 29,6 38,1
5,0 2,5	1,0 0,5	83 : 17	52,1 46,7
3,0 1,5	3,0 1,5	50 : 50	60,1 51,9
1,0 0,5	5,0 2,5	17 : 83	73,2 51,4
0,545 0,273	5,455 2,727	9 : 91	64,2 42,9
0,231 0,115	5,769 2,885	4 : 96	47,9 35,1

Tabelle 8b: **Prozentuale Wirkstoffeinsparung bzw. Wirkungsverbesserung berechnet nach dem Unabhängigkeitsmodell (UAM)**

Mischungs-verhältnis Na-Tr : DCD	Konzentration der Kombi-nation (ppm)	Wirkung im Versuch	Wirkung nach UAM	Wirkungs-verbesse-rung	Dosisein-sparung (%)
83 : 17	6 3	78 70	79 65	- 1 5	- 5 20
50 : 50	6 3	90 78	77 61	13 17	55 51
17 : 83	6 3	100 77	68 50	32 27	- 66
9 : 91	6 3	96 64	63 45	33 19	- 53
4 : 96	6 3	72 53	57 40	15 13	47 41

Beispiel 7: 1H-1,2,4-Triazol/MP

Testmethodik und EDV-gestützte Auswertung analog Beispiel 1

Tabelle 9a: **t_{50}-Werte der Einzelverbindungen sowie deren Kombinationen**

Tr (ppm)	MP (ppm)	Mischungs-verhältnis Tr : MP	t_{50}-Werte (Tage)
0,1 0,25 0,5 0,75 1,0 1,5 3,0			5,3 14,9 27,8 36,8 41,9 48,7 56,9
	0,1 0,25 0,5 0,656 1,0 2,0		9,1 24,5 43,6 46,3 48,7 52,3
1,0 0,5	1,0 0,5	50 : 50	95,6 72,7
1,818 0,909	0,182 0,091	91 : 9	69,8 51,7
1,923 0,962	0,077 0,038	96 : 4	59,8 42,8
0,077 0,038	1,923 0,962	4 : 96	61,0 52,4

Tabelle 9b: **Prozentuale Wirkstoffeinsparung bzw. Wirkungsverbesserung berechnet nach dem Unabhängigkeitsmodell (UAM)**

Mischungs-verhältnis Tr : MP	Konzentration der Kombination (ppm)	Wirkung im Versuch	Wirkung nach UAM	Wirkungs-verbesserung	Dosis-einsparung (%)
50 : 50	2 1	100 100	90 74	10 26	86 93
91 : 9	2 1	100 77	83 64	17 13	88 36
96 : 4	2 1	90 64	81 63	9 1	40 5
4 : 96	2 1	91 79	88 74	3 5	27 18

Beispiel 8: Kombination Kupfertriazolkomplex/1-Guanyl-3-methylpyrazolium-zinkatkomplex

Testmethodik und EDV-gestützte Auswertung analog Beispiel 1

Tabelle 10a: **t_{50}-Werte der Einzelverbindungen sowie deren Kombinationen**

CTS (ppm)	GZC (ppm)	Mischungs-verhältnis CTS : GZC	t_{50}-Werte (Tage)
0,1 0,25 0,5 1,2 1,8 2,5			1,9 4,9 11,6 27,0 36,1 43,1
	0,25 0,5 0,75 1,5 3,0		9,5 19,1 26,8 43,3 59,1
1,0 0,5 0,25	1,0 0,5 0,25	50 : 50	77,2 53,6 21,9
1,818 0,909	0,182 0,091	91 : 9	45,9 27,8
0,182 0,091	1,818 0,909	9 : 91	53,6 30,0

Tabelle 10b: **Prozentuale Wirkstoffeinsparung bzw. Wirkungsverbesserung berechnet nach dem Unabhängigkeitsmodell (UAM)**

Mischungs-verhältnis CTS : GZC	Konzentration der Kombi-nation (ppm)	Wirkung im Versuch	Wirkung nach UAM	Wirkungs-verbesse-rung	Dosisein-sparung (%)
50 : 50	2 1 0,5	100 80 33	72 42 19	28 38 14	84 61 37
91 : 9	2 1	69 42	64 36	5 6	14 13
9 : 91	2 1	80 45	74 51	5 - 5	16 -15

Beispiel 9: Kombination 1H-1,2,4-Triazol/Dicyandiamid/Ammoniumrhodanid

Testmethodik und EDV-gestützte Auswertung analog Beispiel 1

Tabelle 11a: **t_{50}-Werte der Einzelverbindungen sowie deren Kombinationen**

Tr (ppm)	DCD (ppm)	AR (ppm)	Mischungsverhältnis Tr : DCD : AR	t_{50}-Werte (Tage)
0,096				5,5
0,227				13,8
0,545				30,2
0,909				41,5
1,25				46,0
2,0				50,1
3,0				52,3
5,0				57,0
	1,25			10,1
	2,0			14,3
	3,0			17,6
	3,846			19,7
	5,0			22,1
	5,882			23,6
	8,333			27,4
	10,0			29,6
		2,0		2,8
		4,0		6,3
		8,0		8,5
		10,0		9,3
		16,0		11,9
0,833	4,167	0,833	14,3 : 71,4 : 14,3	67,1
0,5	2,5	0,5		52,4
0,385	3,846	0,769	7,7 : 76,9 : 15,4	58,9
0,231	2,308	0,462		37,7
0,192	3,846	0,962	3,8 : 77 : 19,2	45,7
0,115	2,308	0,575		34,7

Tabelle 11b: **Prozentuale Wirkstoffeinsparung bzw. Wirkungsverbesserung berechnet nach dem Unabhängigkeitsmodell (UAM)**

Mischungs-verhältnis Tr:DCD:AR	Konzentration der Kombination (ppm)	Wirkung im Versuch	Wirkung nach UAM	Wirkungs-verbesserung	Dosisein-sparung (%)
14,3:71,4:14,3	5,83 3,5	100 79	67 53	33 26	- 61
7,7:76,9:15,4	5,0 3,0	89 57	53 39	36 18	75 46
3,8:77:19,2	5,0 3,0	69 52	44 31	25 21	56 54

Beispiel 10:

Kombination 1H-1,2,4-Triazolhydrochlorid/Guanylthioharnstoff/Thioharnstoff

Testmethodik und EDV-gestützte Auswertung analog Beispiel 1

Tabelle 12a: t_{50}-Werte der Einzelverbindungen sowie deren Kombinationen

TrxHCl (ppm)	GTH (ppm)	TH (ppm)	Mischungsverhältnis TrxHCl : GTH : TH	t_{50}-Werte (Tage)
0,15 0,3 0,75 1,5 3,0 4,5				5,0 11,5 28,4 41,3 48,9 52,1
	2,0 4,0 8,0 10,0 16,0			1,9 9,5 28,1 37,0 60,1
		2,0 4,0 8,0 10,0 16,0		6,3 8,7 10,9 13,0 18,1
0,115 0,231	2,308 4,615	0,577 1,155	3,8 : 77 : 19,2	17,9 44,8
0,115 0,231	1,422 2,885	1,422 2,885	3,8 : 48,1 : 48,1	11,9 37,9
0,231	1,155	4,615	3,8 : 19,2 : 77	27,8
0,5	2,0	0,5	17 : 66 : 17	53,1
0,5	1,25	1,25	16,6 : 41,7 : 41,7	39,9
0,188 0,375	1,875 3,75	0,937 1,875	6,3 : 62,5 : 31,2	21,3 47,1

Tabelle 12b: **Prozentuale Wirkstoffeinsparung bzw. Wirkungsverbesserung berechnet nach dem Unabhängigkeitsmodell (UAM)**

Mischungs-verhältnis TrxHCl:GTH:TH	Konzen-tration der Kombination (ppm)	Wirkung im Versuch	Wirkung nach UAM	Wirkungs-verbesse-rung	Dosisein-sparung (%)
3,8:77:19,2	3,0 6,0	27 67	16 35	11 32	36 57
3,8:48,1:48,1	3,0 6,0	19 57	12 30	7 27	28 51
3,8:19,2:77	6,0	42	25	17	40
17:66:17	3,0	81	33	48	74
16,6:41,7:41,7	3,0	60	30	30	55
6,3:62,5:31,2	3,0 6,0	33 71	17 38	16 33	43 56

Beispiel 11: Kombination 1-Guanyl-1,2,4-triazolxHCl/DCD/Thioharnstoff

Testmethodik und EDV-gestützte Auswertung analog Beispiel 1

Tabelle 13a: **t_{50}-Werte der Einzelverbindungen sowie deren Kombinationen**

GTr (ppm)	DCD (ppm)	TH (ppm)	Mischungsverhältnis GTr : DCD : TH	t_{50}-Werte (Tage)
1,4 2,14 4,3 8,5 10,0				27,5 37,5 47,3 49,2 55,2
	1,0 2,0 3,0 5,0 8,0 10,0			8,9 14,2 17,1 22,3 26,8 30,1
		2,0 4,0 8,0 10,0 16,0		6,3 8,7 10,9 13,0 18,1
0,192 0,308	3,840 6,160	0,968 1,54	3,8 : 76,8 : 19,4	43,8 61,7
0,192 0,308	2,404 3,846	2,404 3,846	3,8 : 48,1 : 48,1	37,4 57,8
0,192 0,308	0,968 1,540	3,840 6,160	3,8 : 19,4 : 76,8	27,9 32,7

Tabelle 13b: **Prozentuale Wirkstoffeinsparung bzw. Wirkungsverbesserung berechnet nach dem Unabhängigkeitsmodell (UAM)**

Mischungs-verhältnis GTr:DCD:TH	Konzentration der Kombination (ppm)	Wirkung im Versuch	Wirkung nach UAM	Wirkungs-verbesserung	Dosiseinsparung (%)
3,8:76,8:19,4	5,0 8,0	66 93	48 32	18 61	60 98
3,8:48,1:48,1	5,0 8,0	56 87	46 55	10 31	40 84
3,8:19,4:76,8	5,0 8,0	42 49	42 51	0 - 2	- 1 -10

Beispiel 12: Kombination 1H-1,2,4-Triazol/DCD/Ammoniumthiosulfat

Testmethodik und EDV-gestützte Auswertung analog Beispiel 1

Tabelle 14a: **t_{50}-Werte der Einzelverbindungen sowie deren Kombinationen**

Tr (ppm)	DCD (ppm)	ATS (ppm)	Mischungsverhältnis Tr : DCD : ATS	t_{50}-Werte (Tage)
0,096				5,5
0,227				14,0
0,545				30,0
0,909				41,5
1,25				46,0
2,0				50,0
3,0				52,3
5,0				57,0
	1,25			10,0
	2,0			14,3
	3,0			17,6
	3,846			19,7
	5,0			22,0
	5,882			23,6
	8,333			27,3
	9,091			28,4
	10,0			29,6
		2,0		0
		4,0		0
		8,0		0
		10,0		0
		16,0		0
0,115	2,308	0,577	4 : 77 : 19	35,7
0,115	1,422	1,422	4 : 48 : 48	27,8
0,115	0,577	2,308	4 : 19 : 77	14,1

Tabelle 14b: **Prozentuale Wirkstoffeinsparung bzw. Wirkungsverbesserung berechnet nach dem Unabhängigkeitsmodell (UAM)**

Mischungs-verhältnis Tr:DCD:ATS	Konzen-tration der Kombination (ppm)	Wirkung im Versuch	Wirkung nach UAM	Wirkungs-verbesse-rung	Dosisein-sparung (%)
4 : 77 : 19	3,0	53	35	18	55
4 : 48 : 48	3,0	42	30	12	42
4 : 19 : 77	3,0	21	24	- 3	-20

Beispiel 13: Kombination Eisen-triazol-komplex/DCD/Ammoniumthiosulfat

Testmethodik und EDV-gestützte Auswertung analog Beispiel 1

Tabelle 15a: **t_{50}-Werte der Einzelverbindungen sowie deren Kombinationen**

Fe-TR (ppm)	DCD (ppm)	ATS (ppm)	Mischungsverhältnis Fe-Tr : DCD : ATS	t_{50}-Werte (Tage)
0,072 0,163 0,39 0,65 0,9 1,44 2,15 4,0 6,0				3,9 10,3 21,2 29,4 33,3 35,7 39,4 42,9 49,9
	0,5 1,0 2,5 5,0 7,5 10,0			4,8 9,3 15,4 22,6 27,3 32,8
		2,0 4,0 6,0 8,0 10,0		0,09 0,09 0,1 0,1 0,1
2,0 1,0	2,0 1,0	2,0 1,0	33,3 : 33,3 : 33,3	54,6 45,8
0,231 0,115	4,615 2,308	1,154 0,577	3,8 : 77 : 19,2	51,2 35,8
0,231 0,115	2,885 1,422	2,885 1,422	3,8 : 48,1 : 48,1	44,9 28,8
0,231 0,115	1,154 0,577	4,615 2,308	3,8 : 19,2 : 77	29,5 16,7
0,545 0,273	4,364 2,182	1,091 0,545	9,1 : 72,7 : 18,2	57,9 39,7

Tabelle 15b: **Prozentuale Wirkstoffeinsparung bzw. Wirkungsverbesserung berechnet nach dem Unabhängigkeitsmodell (UAM)**

Mischungs-verhältnis Fe-Tr:DCD:ATS	Konzentration der Kombination (ppm)	Wirkung im Versuch	Wirkung nach UAM	Wirkungs-verbesserung	Dosis-einsparung (%)
33,3:33,3:33,3	6,0 3,0	82 68	66 52	16 16	58 55
3,8:77:19,2	6,0 3,0	77 53	46 32	29 21	76 63
3,8:48,1:48,1	6,0 3,0	67 43	40 27	27 16	69 56
3,8:19,2:77	6,0 3,0	44 25	32 21	12 4	44 26
9,1:72,7:18,2	6,0 3,0	87 60	55 39	32 21	81 60

Beispiel 14: Kombination Mangan-triazol-komplex/1-Guanyl-3-methylpyrazol-Magnesium-Komplex/DCD

Testmethodik und EDV-gestützte Auswertung analog Beispiel 1

Tabelle 16a: **t_{50}-Werte der Einzelverbindungen sowie deren Kombinationen**

MT (ppm)	GM (ppm)	DCD (ppm)	Mischungsverhältnis MT : GM : DCD	t_{50}-Werte (Tage)
0,2 0,5 1,0 1,5 2,0 3,0				5,6 15,5 28,4 35,4 42,1 49,7
	0,2 0,6 1,0 1,5 2,0			8,5 25,6 42,9 46,8 48,4
		2,0 4,0 8,0 10,0 16,0		20,7 25,9 31,5 35,4 52,5
1,667 1,0 0,667	1,667 1,0 0,667	1,667 1,0 0,667	33,3 : 33,3 : 33,3	106,9 85,7 61,8
0,417 0,25 0,167	0,417 0,25 0,167	4,166 2,5 1,666	8,3 : 8,3 : 83,4	64,1 44,8 34,1
0,185 0,111	0,185 0,111	4,630 2,778	3,7 : 3,7 : 92,6	60,7 40,1
0,543	0,109	4,348	10,9 : 2,1 : 87	54,6
0,109	0,543	4,348	2,1 : 10,9 : 87	61,4

Tabelle 16b: **Prozentuale Wirkstoffeinsparung bzw. Wirkungsverbesserung berechnet nach dem Unabhängigkeitsmodell (UAM)**

Mischungs-verhältnis MT:GM:DCD	Konzen-tration der Kombination (ppm)	Wirkung im Versuch	Wirkung nach UAM	Wirkungs-verbesse-rung	Dosisein-sparung (%)
33,3:33,3:33,3	5,0 3,0 2,0	100 100 93	89 76 62	11 24 31	84 91 68
8,3:8,3:83,4	5,0 3,0 2,0	96 67 51	64 45 31	32 22 20	73 44 44
3,7:3,7:92,6	5,0 3,0	91 60	54 37	37 23	73 50
10,9:2,1:87	5,0	82	59	23	52
2,1:10,9:87	5,0	92	63	29	67

Beispiel 15: Kombination 1H-1,2,4-Triazol/MP/GTH

Testmethodik und EDV-gestützte Auswertung analog Beispiel 1

Tabelle 17a: **t_{50}-Werte der Einzelverbindungen sowie deren Kombinationen**

Tr (ppm)	MP (ppm)	GTH (ppm)	Mischungsverhältnis Tr : MP : GTH	t_{50}-Werte (Tage)
0,1 0,25 0,5 0,75 1,0 1,5 3,0				5,8 14,3 29,0 42,1 49,1 51,9 56,2
	0,1 0,25 0,5 0,656 1,0 2,0			9,1 24,5 43,6 46,3 48,7 52,3
		2,0 4,0 6,0 8,0 10,0 12,0		1,0 9,3 18,4 28,0 37,4 47,2
1,667 1,0	1,667 1,0	1,667 1,0	33,3 : 33,3 : 33,3	112,1 105,7
0,227 0,136	0,227 0,136	4,546 2,727	4,5 : 4,5 : 91	73,4 47,8
0,119 0,071	0,119 0,071	4,762 2,857	2,4 : 2,4 : 95,2	44,9 29,3

Tabelle 17b: **Prozentuale Wirkstoffeinsparung bzw. Wirkungsverbesserung berechnet nach dem Unabhängigkeitsmodell (UAM)**

Mischungs-verhältnis Tr:MP:GTH	Konzen-tration der Kombination (ppm)	Wirkung im Versuch	Wirkung nach UAM	Wirkungs-verbesse-rung	Dosisein-sparung (%)
33,3:33,3:33,3	5,0 3,0	100 100	98 92	2 8	65 69
4,5:4,5:91	5,0 3,0	100 72	56 35	44 37	91 59
2,4:2,4:95,2	5,0 3,0	67 44	40 23	27 21	48 46

Beispiel 16: Kombination 1H-1,2,4-Triazol/MP/DCD

Testmethodik und EDV-gestützte Auswertung analog Beispiel 1

Tabelle 18a: t_{50}-Werte der Einzelverbindungen sowie deren Kombinationen

Tr (ppm)	MP (ppm)	DCD (ppm)	Mischungsverhältnis Tr : MP : DCD	t_{50}-Werte (Tage)
0,1 0,25 0,5 0,75 1,0 1,5 3,0				5,2 13,4 28,1 40,7 46,9 49,8 52,1
	0,1 0,25 0,5 0,656 1,0 2,0			7,6 19,4 35,7 40,1 46,1 49,7
		0,5 1,0 2,5 5,0 10,0 13,0		4,1 9,1 14,2 22,3 30,7 41,8
1,667 1,0	1,667 1,0	1,667 1,0	33,3 : 33,3 : 33,3	112,9 102,3
0,227 0,136	0,227 0,136	4,546 2,727	4,5 : 4,5 : 91	79,4 52,9
0,119 0,071	0,119 0,071	4,762 2,857	2,4 : 2,4 : 95,2	57,1 41,8

Tabelle 18b: **Prozentuale Wirkstoffeinsparung bzw. Wirkungsverbesserung berechnet nach dem Unabhängigkeitsmodell (UAM)**

Mischungs-verhältnis Tr:MP:DCD	Konzen-tration der Kombination (ppm)	Wirkung im Versuch	Wirkung nach UAM	Wirkungs-verbesse-rung	Dosisein-sparung (%)
33,3:33,3:33,3	5,0 3,0	100 100	95 88	5 12	82 89
4,5:4,5:91	5,0 3,0	100 79	64 47	36 32	94 63
2,4:2,4:95,2	5,0 3,0	86 63	54 38	32 25	66 54

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Wirkstoffkombinationen zur Hemmung bzw. Regelung der Nitrifikation von Ammoniumstickstoff in Kulturböden und Substraten, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Wirkstoffkomponenten 1H-1,2,4-Triazol oder ein substituiertes 1H-1,2,4-Triazol bzw. deren Salze oder Metallkomplexe und mindestens eine weitere Verbindung wie ein substituiertes Pyrazol, dessen Salze oder Metallkomplexe, Dicyandiamid, Guanylthioharnstoff, Thioharnstoff, Ammoniumrhodanid, Ammoniumthiosulfat enthalten, wobei das Mischungsverhältnis der resultierenden Zweierkombinationen zwischen 0,5 : 99,5 und 99,5 : 0,5 liegt und im Falle von Kombinationen mit mehr als zwei Wirkstoffkomponenten beliebig sein kann.

2. Verwendung der Wirkstoffkombinationen gemäß Anspruch 1 als Lösung, Spritzpulver, Suspensions- oder Emulsionskonzentrat allein oder gemeinsam mit festen und flüssigen amid- und/oder ammoniumhaltigen mineralischen und organischen Düngern, wobei die Wirkstoffkombinationen vor, mit oder nach der Düngung bzw. unabhängig davon, gegenbenenfalls gemeinsam mit anderen Agrochemikalien, wie Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmitteln, pflanzlichen Wachstumsregulatoren oder Bodenverbesserungsmitteln sowie in Kombinationen mit anderen agrotechnischen Maßnahmen, mindestens mit einer Aufwandmenge von 0,5 kg/ha Aktivsubstanz bzw. bei gemeinsamer Ausbringung mit mineralischen Düngemitteln mit mindestens 0,2 % Aktivsubstanz, bezogen auf den Gehalt an reduziertem Stickstoff, appliziert werden.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int ional Application No
PCT/DE 95/00248

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C05G3/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C05G C05C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US,A,3 701 645 (HENRY H. SCOTT) 31 October 1972 see claims see column 1, line 39 - column 2, line 11 see column 3, line 53 - column 4, line 41 ---	1,2
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 8534 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class C04, AN 85-208634 & SU,A,1 137 096 (VODOPYANOV V G) , 30 January 1985 cited in the application see abstract --- -/--	1,2

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
30 May 1995	13.06.95

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016	RODRIGUEZ FONTAO, M

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 8605 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class C03, AN 86-029244 & DD,A,227 957 (VEB AGROCH PIESTERI) , 2 October 1985 cited in the application see abstract	1,2
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 112, no. 15, 9 April 1990 Columbus, Ohio, US; abstract no. 138171u, BREMNER, J.M. ET AL 'Effects of nitrification inhibitors on germination of various seeds in soil' page 642; see abstract & BIOL. FERTIL. SOILS , vol. 8,no. 4, 1989 pages 369-72,	1,2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/DE 95/00248

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-3701645	31-10-72	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int tionales Aktenzeichen
PCT/DE 95/00248

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C05G3/08

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C05G C05C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US,A,3 701 645 (HENRY H. SCOTT) 31.Oktober 1972 siehe Ansprüche siehe Spalte 1, Zeile 39 - Spalte 2, Zeile 11 siehe Spalte 3, Zeile 53 - Spalte 4, Zeile 41 ---	1,2
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 8534 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class C04, AN 85-208634 & SU,A,1 137 096 (VODOPYANOV V G) , 30.Januar 1985 in der Anmeldung erwähnt siehe Zusammenfassung --- -/--	1,2

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

[X] Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zumVerständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
30.Mai 1995	13. 06. 95

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	RODRIGUEZ FONTAO, M

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/DE 95/00248

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 8605 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class C03, AN 86-029244 & DD,A,227 957 (VEB AGROCH PIESTERI) , 2.Oktober 1985 in der Anmeldung erwähnt siehe Zusammenfassung ---	1,2
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 112, no. 15, 9.April 1990 Columbus, Ohio, US; abstract no. 138171u, BREMNER, J.M. ET AL 'Effects of nitrification inhibitors on germination of various seeds in soil' Seite 642; siehe Zusammenfassung & BIOL. FERTIL. SOILS , Bd. 8,Nr. 4, 1989 Seiten 369-72, -----	1,2

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. ...ionales Aktenzeichen
PCT/DE 95/00248

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US-A-3701645	31-10-72	KEINE	